

PATENTCHRIFT 140 245

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 245 (44) 20.02.80 - Int. Cl.³ 3(51) C 04 B 11/12
C 04 B 7/12
(21) WP C 04 B / 209 137 (22) 17.11.78

THE BRITISH LIBRARY

- 9 MAY 1980

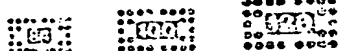
SCIENCE REFERENCE LIBRARY

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Herr, Roland, Dr.-Ing.; Wieker, Wolfgang, Prof. Dr.habil.
Dipl.-Chem.; Priem, Gabriele, DD
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
anorganische Chemie, Patentbüro, 1199 Berlin, Rudower
Chaussee 5

(54) Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel

(57) Die Erfindung betrifft ein volumenstabiles, wasserlagerungsbeständiges und kriechfestes GZP-Bindemittel, das universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger GZP-gebundener Formkörper einsetzbar ist. Erfindungsziel ist das Überwinden des Mangels an natürlich vorkommenden Puzzolanen sowie an einsetzbaren künstlichen Puzzolanen zur Herstellung hochwertiger GZP-Bindemittel, insbesondere solcher mit genügender Volumenstabilität, Wasserlagerungsbeständigkeit und Kriechfestigkeit. Erfindungsaufgabe ist das Entwickeln eines volumenstabilen, wasserlagerungsbeständigen und kriechfesten GZP-Bindemittels unter Einsatz eines chemisch hochaktiven, kieselsäurereichen Sekundärrohstoffes als Puzzolankomponente. Das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel enthält als sulfatische Komponente 50,0 bis 80,0 Ma.-% eines gebrannten Gipses, 7,0 bis 40,0 Ma.-% einer kalkspendenden Komponente und 4,0 bis 33,0 Ma.-% eines SiO₂-reichen Rückstandes aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, als Puzzolankomponente und die kalkspendende und die Puzzolankomponente mit einem Masseverhältnis zwischen 4 : 1 und 0,5 : 1.

19 Seiten



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein volumenstabiles, wasserlagerungsbeständiges und kriechfestes Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel (Gips-Zement-Puzzolan nachfolgend als GZP abgekürzt bezeichnet), das universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger GZP-gebundener Formkörper, beispielsweise dichter oder poriger GZP-Plaster, GZP-Leichtzuschlagstoffbetone, dichte GZP-Betone, GZP-Holzbetone, GZP-Gasbetone, GZP-Schaumbetone u.a., einsetzbar ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits mehrere GZP-Bindemittel und Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, bei denen die unerwünschte Expansion des Systems Calciumsulfat - Portlandzement und/oder Schlackenzement und/oder Kalk - Wasser infolge der Bildung des komplexen Calciumaluminattrisulfathydrates Ettringit durch den Zusatz von Puzzolanen mehr oder weniger erfolgreich beeinflußt wird. Bei diesen Bindemitteln bzw. Verfahren werden als hydraulisch aktive Zusätze beispielsweise Vermiculit (GB-Patentschrift Nr. 895 398) oder natürlich vorkommende Kieselerden, beispielsweise Diatomeen, Tripel und Opoka (GB-Patentschrift Nr. 874 280, SU-Urheberschein Nr. 147 510, US-Patentschrift Nr. 3 411 924) oder auch künstlich anfallende kieselensäure- und tonerdereiche Stoffe wie beispielsweise Kraftwerksfilteraschen, Ziegelmehle, Ülschie-

fer- und Torfaschen (Röher, H.-J.; Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe; Schriftenreihe Baustoffe der Bauinformation der DDR, November 1973) verwendet. Allen diesen Bindemitteln bzw. Verfahren ist gemeinsam, daß vorrangig die chemische Aktivität der Puzzolankomponente sowohl die Verfahrenstechnik zur Herstellung der GZP-Bindemittel als auch die resultierenden Eigenschaften der fertiggestellten Bindemittel, vorzugsweise die Volumenstabilität, aber auch die Druckfestigkeit, den Erweichungskoeffizienten, die Kriech-eigenschaften u.a. bestimmt.

Die chemische Aktivität einer Puzzolankomponente kann bekanntlich anhand ihres Absorptionsvermögens von Calciumhydroxid beurteilt werden. Diese Aktivität ist um so höher, je mehr Kalkhydrat durch 1 g Puzzolan bei einer gegebenen Versuchsanordnung absorbiert wird. Neben der Gesamtaktivität einer Puzzolankomponente ist deren Anteil an aktiver Tonerde von Interesse. Hohe Anteile reaktionsfähiger Tonerde und/oder Aluminate sind in der Puzzolankomponente von GZP-Bindemitteln unerwünscht, da sie die Ettringitbildung fördern.

Nun wurde versucht, die Verfahrensstufen zur Aufbereitung der Puzzolankomponente, wie Trocknen, Mahlen und Sichten, sowie die Verfahrensstufen zur Aufbereitung (Fertigstellung) der GZP-Bindemittel, wie Dosierung und Homogenisierung, in der Regel so auszulegen, daß eine höchstmögliche chemische Aktivität der Puzzolankomponente erzielt wird. So soll beispielsweise entsprechend der US-Patentschrift Nr. 3 411 924 durch ein Heißmischverfahren für Gips und Diatomeenerde die chemische Aktivität des fertiggestellten GZP-Bindemittels erhöht werden.

Der Hauptnachteil der bekannten Verfahren besteht jedoch darin, daß trotz vieler Versuche zur Aktivierung der Puzzolankomponente durch Hochfeinmahlung, thermische Aktivierung, Heißhomogenisierung die chemische Aktivität der

Puzzolankomponente zu gering bleibt, um die Bildung des quellfähigen, komplexen Hydratationsproduktes Ettringit so zurückzudrängen, daß die Volumenstabilität der GZP-Bindemittel gewährleistet ist.

Ausgehend von der Forderung nach einer hohen silikatischen Kalkbindung der Puzzolankomponente wurde nun versucht, GZP-Bindemittel auf der Basis natürlicher Kiesel-erden, wie Diatomeen, Tripel und Opoka zu entwickeln. In der Literatur (Volzenskij, A.V.; Stambulko, I.V.: Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel und Betone auf ihrer Grundlage; Beton i Zelezobeton, Moskau 4 (1958) 10, 363 - 367 und Volzenskij, A.V.: Der Charakter und die Rolle von Veränderungen in den Volumina der festen Phasen bei der Erhärtung von Bindemitteln und Betonen; Beton i Zelezobeton, Moskau 15 (1969) 3, 16 - 20) werden für Diatomeen, Tripel und Opoka Kalkabsorptionswerte zwischen 180 und 320 mg CaO pro 1 g Kieselerde genannt. Natürliche Kieselerden sind deshalb in Abhängigkeit von ihren Gehalten an aktiver Kieselsäure, Ton-erde und Eisenoxid mehr oder weniger für die Herstellung von GZP-Bindemitteln geeignet. GZP-Bindemittel, die unter Verwendung natürlicher Kieselerden mit Al_2O_3 - und Fe_2O_3 - Gehalten von 4 bis zu 10 Masse-% hergestellt wurden, zeigten bei der Hydratation positive, lineare Längenänderungen zwischen 0,8 und 2,0 mm/m GZP-Bindemittel, die unter Verwendung natürlicher Kieselerden mit Al_2O_3 - und Fe_2O_3 - Gehalten von etwa 10 bis zu 20 Masse-% hergestellt wurden, zeigten bei der Hydratation positive, lineare Längenänderungen zwischen 2,0 und 4,0 mm/m.

Neben der bedingten Volumenstabilität ist aber grundsätzlich von Nachteil, daß die Kieselerden sedimentären Ursprungs territorial eng begrenzt und oftmals nur in geringen Mengen vorkommen, so daß gemessen an internationalen Maßstäben infolge des Mangels an aktiven Kieselerden die Herstellung und Verwendung von GZP-Bindemitteln, insbesondere im Bauwesen, nur in sehr beschränktem Umfange erfolgt.

Ein oftmals gleichgutes Kalkabsorptionsvermögen wie die natürlichen Kieselcerden weisen künstliche Puzzolane, beispielsweise Kraftwerksfilteraschen auf. Jedoch fördern ihre in der Regel hohen Aluminatgehalte die unerwünschte Ettringitbildung, so daß mit diesen puzzolanartigen Aschen eine Herstellung von GZP-Bindemitteln nicht möglich ist oder sich in der Produktion minderwertiger, nicht volumenstabiler GZP-Bindemittel erschöpft (Wegner, W.D. und Röher, H.-J.: Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe; Baustoffindustrie, Ausgabe B 18 (1975) 2, 25 - 29), die im Bauwesen nicht verwendet werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Überwinden des Mangels an natürlich vorkommenden Puzzolanen sowie an einsetzbaren künstlichen Puzzolanen zur Herstellung hochwertiger GZP-Bindemittel, insbesondere solcher mit genügender Volumenstabilität, Wasserlagerungsbeständigkeit und Kriechfestigkeit.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein volumenstabiles, wasserlagerungsbeständiges und kriechfestes GZP-Bindemittel unter Einsatz eines chemisch hochaktiven, kiesel-säurereichen Sekundärrohstoffes als Puzzolankomponente zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein volumenstabiles, wasserlagerungsbeständiges und kriechfestes GZP-Bindemittel gefunden. Das GZP-Bindemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel

- als sulfatische Komponente zwischen 50,0 und 80,0 Masse-% eines gebrannten Gipses, vorzugsweise β -Gips, α -Gips, Anhydrit oder Estrichgips oder ein Gemenge aus diesen,

- zwischen 7,0 und 40,0 Masse-% einer kalkspendenden Komponente, vorzugsweise Portlandzement, Hüttenzement, hydraulischen Kalk oder nichthydraulischen Kalk oder ein Gemenge aus diesen und
- zwischen 4,0 und 33,0 Masse-% eines SiO_2 -reichen Rückstandes aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, einer chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

SiO_2	zwischen	50,0	und	98,0
Al_2O_3		0,1	und	20,0
Fe_2O_3		0,1	und	3,0
CaO		0,01	und	3,0
MgO		0,01	und	10,0
TiO_2		0,2	und	4,0
K_2O		0,1	und	3,0
Na_2O		0,01	und	1,0
SO_4^{2-}		0,00	und	12,0
Cl^-		0,00	und	0,5
NO_3^-		0,00	und	0,5
Glühverlust 1050°C, 1 h		2,0	und	20,0

als Puzzolankomponente

und

- die kalkspendende und die Puzzolankomponente mit einem Masseverhältnis zwischen 4 : 1 und 0,5 : 1, vorzugsweise zwischen 3 : 1 und 1 : 1

enthält.

Als eine besonders vorteilhafte Puzzolankomponente kann das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel den SiO_2 -reichen Rückstand aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Chlorit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommender Gemenge wie Tone oder Kaoline, enthalten.

Als eine andere, besonders vorteilhafte Puzzolankomponente kann das GZP-Bindemittel den SiO_2 -reichen Rückstand aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Serpentin) oder Chrysotil (Faserseerpentin), enthalten.

Diese genannten, bei der Herstellung von GZP-Bindemitteln als besonders vorteilhafte Puzzolankomponenten verwendbaren, SiO_2 -reichen Rückstände fallen unter anderem bei den chemisch-technischen Verfahren der Aluminium-Extraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten und bei den chemisch-technischen Verfahren der Magnesium-Extraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten mit Hilfe von Mineralsäuren an.

Das GZP-Bindemittel sollte als Puzzolankomponente den SiO_2 -reichen Extraktionsaufbereitungsrückstand im getrockneten Zustand und mit einem Trocknungsgrad enthalten, der garantiert, daß kein kapillaradsorptiv gebundenes, physikalisch freies Wasser in den Aufbereitungsrückständen verblieben ist. Wasser hingegen, daß in Form von funktionellen Hydroxylgruppen chemisch gebunden ist, stört den erfindungsgemäßen Verwendungszweck der Extraktionsaufbereitungsrückstände nicht. Das GZP-Bindemittel sollte als Puzzolankomponente den SiO_2 -reichen Extraktionsaufbereitungsrückstand weiterhin mit einer Korngrößenverteilung

Kornanteil größer als 90 μm kleiner als 10 Masse-%,
Kornanteil zwischen 63 und 90 μm zwischen 5 und 20 Masse-%,
Kornanteil zwischen 40 und 63 μm zwischen 10 und 25 Masse-%,
Kornanteil kleiner 40 μm zwischen 50 und 80 Masse-%

enthalten.

Die für das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel als Puzzolan-komponente erfindungsgemäß einsetzbaren SiO_2 -reichen Extraktionsaufbereitungsrückstände weisen, neben der außerordentlich günstigen chemischen Zusammensetzung, einen günstigen Mineralbestand, ein hochporöses Gefüge mit einer hohen spezifischen Oberfläche und innere, funktionelle Hydroxylgruppen auf. So bestehen die einsetzbaren Rückstände, entsprechend ihrer mineralogischen Zusammensetzung, zu 60 bis 80 Masse-% aus Stoffen, die gegenüber alkalischen Lösungen sehr reaktionsfreudig sind, vorrangig aus röntgenamorpher Kieselsäure, aber auch aus reaktionsfähigem Metakaolinit, reaktionsfähiger Tonerde und Magnesiumoxid. Die feinkapillare Porenstruktur weist ein spezifisches Porenvolumen zwischen 0,20 bis 0,50 cm^3/g auf. Die innere Oberfläche, gemessen nach BET, liegt im Wertebereich zwischen 50 und 300 m^2/g . Die jeweilige Größe des spezifischen Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche ist vom Grad des Ausbringen der Wertkomponenten Aluminium- oder Magnesiumoxid aus den thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten abhängig; sie sind aber ohne signifikanten Einfluß auf die erfindungsgemäße Einsetzbarkeit dieser Extraktionsaufbereitungsrückstände.

Infolge der günstigen chemischen und mineralogischen Konstitution, der großen und leicht zugänglichen inneren Oberfläche der Extraktionsaufbereitungsrückstände sowie der Belegung der inneren Oberfläche mit funktionellen Hydroxylgruppen, haben diese eine überdurchschnittlich hohe chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber Calciumhydroxidlösungen (Kalkabsorptionsvermögen). So beträgt die Kalkbindung pro 1 g Extraktionsaufbereitungsrückstand bei einer Reaktions-

temperatur von 20°C, ermittelt in Schüttelversuchen mit anfänglich gesättigter Calciumhydroxidlösung

nach 1 Tag zwischen 160 bis 190 mg CaO/ 1 g Rückstand
 nach 3 Tagen zwischen 340 bis 390 mg CaO/ 1 g Rückstand
 nach 28 Tagen zwischen 500 bis 600 mg CaO/ 1 g Rückstand

Weiterhin wurden nach dem sowjetischen Standard MRTU 21-8-65 die Kalkkonzentrationen in Suspensionen aus 1 g Gips, 2,5 g Portlandzement und n • 2,5 g Extraktionsaufbereitungsrückstand in 100 ml destilliertem Wasser für verschiedene freigeählte " n " nach 5-tägiger Reaktionszeit bei 20°C gemessen:

n	mg CaO/100 ml
0	124
0,3	zwischen 79 und 83
0,5	zwischen 27,5 und 38,9
0,6	zwischen 17,9 und 23,6
1,0	zwischen 8,1 und 10,5

Die Forderung des sowjetischen Standards MRTU 21-8-65, das für richtig gewählte " n " nach 5-tägiger Reaktionszeit bei 20°C die Kalkkonzentration in der Suspension gleich oder kleiner 110 mg CaO/100 ml Lösung sein soll, wird von allen hier geprüften GZP-Gemischen erfüllt, die den erfindungsgemäß einzusetzenden Extraktionsaufbereitungsrückstand enthalten.

Auf Grund dieses hohen Kalkbindungsvermögens klingt bei optimal zusammengesetzten GZP-Bindemitteln die Bildung des quellfähigen komplexen Hydrates Ettringit sehr rasch ab und die erhärteten GZP-Formkörper erfahren nach dem Erstarren eine außerordentlich geringe Dehnung.

Der Dehnungsprozeß des erfindungsgemäßen GZP-Bindemittels ist deutlich von deren Al₂O₃-Gehalt abhängig. Bei einem Al₂O₃-armen Bindemittel ist der Dehnungsprozeß im wesentlichen bis zum 3. Erhärtungstag abgeschlossen, bei einem

Al_2O_3 -reicheren Bindemittel erreicht das Dehnungsmaß bis zum 7. Erhärtungstag zwischen 80 und 90 % vom Endwert. Danach klingt der Quellprozeß asymptotisch ab.

Ein GZP-Bindemittel mit einem Al_2O_3 -Gehalt von insgesamt ca. 3 Masse-% erfährt bei Wasserlagerung bis zum 90. Hydratationstag positive, lineare Längenänderungen von 0,10 bis 0,20 %. Bei der Erhärtung der Prüfkörper an der Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 60 % ist das Maß der Dehnung geringer; außerdem überlagern sich Dehnungs- und Schwindprozesse in kompensatorischer Weise, so daß die lineare Dehnung + 0,03 bis maximal + 0,05 % beträgt. Die Dehnungsmaße sind auf die Länge eines soeben erstarrten, entschaltbaren GZP-Plasterprüfkörpers bezogen.

Ein GZP-Bindemittel mit einem geringeren Al_2O_3 -Gesamtgehalt von ca. 1,8 Masse-% erfährt bei der Wasserlagerung bis zum 90. Hydratationstag positive, lineare Längenänderung von + 0,09 bis + 0,12 %. Bei der Lagerung an der Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 60 % beträgt das Dehnungsmaß bis zum 90. Hydratationstag + 0,01 bis maximal + 0,03 %, bezogen auf die Abmessung eines soeben erstarrten GZP-Plasterprüfkörpers.

Bekannte GZP-Bindemittel dagegen, beispielsweise auf der Basis der Braunkohlenfilterasche Hagenwerder (DDR), weisen bis zum 7. Hydratationstag bereits positive, lineare Längenänderungen zwischen 1,0 und 1,4 % auf (Wegner, W.D. und Röher, H.-J.: Gips-Zement-Puzzolan-Baustoffe, Baustoffindustrie, Ausgabe B, 18 (1975) 2, Seiten 25 bis 29).

Das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel vereinigt in sich die Vorzüge gipstypischer Früherhärtung und hydraulischer Nacherhärtung. So erhöht sich die mechanische Festigkeit (Naßdruckfestigkeit) reiner GZP-Plaster von ca. 4 MPa nach 2-Stunden-Erhärtung auf 15 bis 16 MPa nach 28-tägiger Erhärtung und auf 17 bis 18 MPa nach 3-monatiger Erhärtung.

Die Versteifung des mit Anmachwasser vermischten GZP-Bindemittels verläuft vergleichsweise zur Versteifung der entsprechenden reinen Sulfatkomponente beschleunigt. Als Stellmittel zur Regulierung der Versteifungszeiten können herkömmliche Gips-Abbindeverzögerer eingesetzt werden, die sowohl auf der Basis der Schutzkolloidbildung am Gips als auch auf der Basis der Verringerung der Löslichkeit des Gipses wirken. Die Art und Konzentration des verzögernden Stellmittels ist jeweils in Abhängigkeit vom technologisch erforderlichen Fließverhalten, den gewünschten Gieß- und Streichzeiten sowie den geforderten Früh- und Endfestigkeiten zu optimieren. Durch die Zugabe von beispielsweise 0,20 Vol-% eines Eiweißhydrolysates, bezogen auf die Anmachwassermenge bei einem Wasser-GZP-Verhältnis von 0,55 wird der Erstarrungsbeginn (Ende der Gießzeit) des GZP-Bindemittels von 1 bis 3 min auf 6 bis 9 min verzögert und das Erstarrungsende (Ende der Streichzeit) von 10 bis 14 min auf 14 bis 18 min verschoben.

Neben guten mechanischen Eigenschaften zeichnet sich das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel durch Feuchtebeständigkeit und ein endliches Kriechmaß aus.

Die Feuchtebeständigkeit des erfindungsgemäßen GZP-Bindemittels vergleichsweise gegenüber der reinen Calciumsulfatkomponente wird durch die Steigerung des Verhältnisses zwischen der Naß- und Trockenfestigkeit charakterisiert. Während bei Purgipsplastern das Verhältnis zwischen der Naß- und der Trockenfestigkeit, der sogenannte Erweichungsfaktor, zwischen den Werten 0,30 und 0,45 schwankt, steigt beim vorliegenden, optimal zusammengesetzten GZP-Plaster der Erweichungskoeffizient auf Werte zwischen 0,81 und 0,84 an.

Reine Gips-Bindemittel gehen bei statischer Belastung nach einem über den Belastungszeitraum weitgehend linear ablaufenden Kriechprozeß schlagartig zu Bruch. Das erfindungsgemäße GZP-Bindemittel, mit dem dieser schwerwiegende Nachteil reiner Gipsbindemittel überwunden wird, zeichnet sich

auch durch eine Änderung des Charakters des Kriechprozesses (zementartig verlaufender Kriechprozeß) und eine signifikante Verminderung der Kriech^{de}formation aus. Das absolute Kriechmaß ϵ_K des erfindungsgemäßen GZP-Bindemittels wurde anhand eines GZP-Feinsandmörtels ermittelt. Bei einem Mörtel-Mischungsverhältnis GZP : Sand : Wasser wie 1 : 2 : 0,65 kommt der Kriechprozeß bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % zwischen dem 120. und 180. Versuchstag zur Ruhe und nähert sich dabei einem Endwert der Kriechdeformation ϵ_K von 0,8 ‰.

Das Herstellen des erfindungsgemäßen GZP-Bindemittels kann wie folgt durchgeführt werden:

Der Einsatz der Extraktionsaufbereitungsrückstände als Puzzolankomponente sollte in einem visuell trockenen, rieselfähigen Zustand erfolgen. Hierzu sind die bei der Extraktionsaufbereitung anfallenden, wäbrig-nassen Rückstände zunächst in einem beliebigen Trocknungs- oder Mahltrocknungsaggregat mechanisch und/oder thermisch soweit zu entwässern, bis der auf den Wassergehalt bezogene Glühverlust der getrockneten Extraktionsrückstände bei 1050°C und 1 Stunde Glühdauer einen Wert zwischen 2,0 und 20,0 Masse-%, vorzugsweise zwischen 4,0 und 8,0 Masse-%, erreicht.

Der Mahlprozeß der getrockneten Extraktionsaufbereitungsrückstände, die in Pelletform (Korndurchmesser zwischen 3 und 15 mm) oder in griesartiger Form (Korndurchmesser zwischen 0,1 und 3 mm) vorliegen können, sollte so geführt werden, daß die Rückstände nach beendetem Mahl- oder Mahltrocknungsprozeß in der weiter vorn bereits angeführten Korngrößenverteilung vorliegen.

Das Mischen der einzelnen Komponenten bei Einsatz bereits in feinteiliger Form vorliegender sulfatischer und kalkspendender Komponente kann nach einem beliebigen Verfahren erfolgen, das ein gutes Homogenisieren gewährleistet. Beim Vorliegen stückiger sulfatischer und kalkspendender Komponenten und pelletförmiger Extraktionsaufbereitungsrückstände ist es infolge des unterschiedlichen Mahlwiderstandes der Komponenten vorteilhaft, die Komponenten in

einer Mehrkammerzementmühle zu zerkleinern und zu homogenisieren, wobei die weichen Komponenten, die sulfatische Komponente und der Extraktionsaufbereitungsrückstand (die Puzzolankomponente), erst in der letzten Kammer zuzusetzen sind.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf dieses Beispiel beschränkt ist.

Aus Calciumsulfathalbhydrat (Stuckgips SG 9, Sorte II nach DDR-Standard TGL 21843), Portlandzement der Güte PZ 1/425, aluminatreich mit 10,6 % Tricalciumaluminat (nach DDR-Standard TGL 28101) und aus 2 Extraktionsaufbereitungsrückständen (aus der HCl-sauren Laugung calcinierter Schichtsilikate) der chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

	Rückstand A	Rückstand B
SiO_2	72,94	83,51
Al_2O_3	14,46	4,33
Fe_2O_3	1,64	1,09
CaO	0,056	0,017
MgO	0,065	0,028
TiO_2	2,96	3,18
K_2O	0,93	0,45
Na_2O	0,038	0,031
SO_4^{2-}	0,00	0,00
Cl ⁻	0,21	0,07
Glühverlust 1050°C, 1 h	6,61	7,22

und einer Korngrößenverteilung (in Masse-%)

	Rückstand A	Rückstand B
Kornanteil größer als 90 μ m	2,3	1,7
Kornanteil zwischen 63 und 90 μ m	11,6	8,1
Kornanteil zwischen 40 und 63 μ m	23,1	24,4
Kornanteil kleiner als 40 μ m	62,0	65,8

wurden 2 GZP-Bindemittel hergestellt. Das GZP-Bindemittel (A) weist dabei einen insgesamt Al_2O_3 -Gehalt von ca. 3 % und das GZP-Bindemittel (B) einen insgesamt Al_2O_3 -Gehalt von ca. 1,8 % auf.

Beide GZP-Bindemittel wurden hinsichtlich ihrer Volumenstabilität, ihrer Festigkeitsentwicklung, ihres Erweichungsverhaltens, ihres Versteifungsverhaltens u.a. Kennwerte geprüft. Das GZP-Bindemittel (A) wurde hinsichtlich seines Kriechverhaltens untersucht.

Die Prüfung der Längenänderungen und der Festigkeitsentwicklung der GZP-Bindemittel erfolgte an prismenförmigen Prüfkörpern der Abmessungen 4 x 4 x 16 cm. Die Längenänderungen wurden mit Hilfe eines Meßuhr-Komperators gemessen. Die Längenmeßwerte wurden auf die Abmessung eines soeben erstarrten, entschaltbaren GZP-Plasterprüfkörper bezogen. Die Kriechprüfung wurde an einem dichten GZP (A) - Feinsand-Mörtel vorgenommen. Zur Kriechprüfung wurden prismenförmige Prüfkörper der Abmessungen 10 x 10 x 40 cm eingesetzt.

Meßwerte-Tabelle

Indizes	GZP (A)	GZP (B)
Mischungsverhältnisse		
G : PZ : E (M-%) ¹⁾	67 : 20 : 13	67 : 22 : 11
Al_2O_3 ges [%]	3,04	1,82

Fortsetzung Meßwerte-Tabelle

Wasser-GZP-Verhältnis		0,65	0,65
[-]			
Abbinden ohne Verzögerer			
Beginn	min	1 ... 2	2 ... 3
Ende	min	10 ... 12	12 ... 14
Abbinden mit Verzögerer ²⁾			
Beginn	min	6 ... 7	7 ... 9
Ende	min	14 ... 16	16 ... 18
Rohdichte Plaster, feucht [g/cm ³]		1,67	1,69
Rohdichte Plaster, trocken [g/cm ³]		1,18	1,19
Naßdruckfestigkeit im Alter von			
[MPa]	2 h	3,9	4,9
	1 d	4,6	5,4
	3 d	9,9	10,2
	28 d	15,6	17,6
	90 d	17,3	18,2
¹⁾ Es bedeuten: G = Gipshalbhydrat; PZ = Portlandzement; E = Extraktionsrückstand			
²⁾ Verzögerer Eiweißhydrolysat			
Naßbiegezugfestigkeit im Alter von			
[MPa]	2 h	1,97	2,04
	1 d	2,01	2,11
	3 d	2,99	3,12
	28 d	5,32	5,10
	90 d	5,90	5,71

Fortsetzung Meßwerte-Tabelle

Freie Dehnung unter
Wasser in %

nach	2 h	+ 0,010	+ 0,012
	1 d	+ 0,019	+ 0,025
	3 d	+ 0,085	+ 0,060
	7 d	+ 0,135	+ 0,091
	28 d	+ 0,160	+ 0,108
	90 d	+ 0,191	+ 0,120

Freie Dehnung in
Luft mit r.F. 95 %

nach	2 h	+ 0,010	+ 0,010
	1 d	+ 0,015	+ 0,010
	3 d	+ 0,060	+ 0,018
	7 d	+ 0,082	+ 0,029
	28 d	+ 0,090	+ 0,030
	90 d	+ 0,095	+ 0,032

Freie Dehnung in
Luft mit r.F. 60 %

nach	2 h	+ 0,010	+ 0,010
	1 d	+ 0,013	+ 0,010
	3 d	+ 0,050	+ 0,016
	7 d	+ 0,054	+ 0,026
	28 d	+ 0,040	+ 0,017
	90 d	+ 0,029	+ 0,011

Erweichungskoeffizient

R druck 28 d naß	[-]	0,84	0,81
--------------------	-----	------	------

R druck 28 d trocken

Kriechmaß ϵ_K

für GZP (A)-Feinsand- Mörtel in $[^{\circ}/\infty]$	0,8	n.b.
nach 180 Tagen bei 20°C und 60 % r.F.		

Erfindungsanspruch

1. Volumenstabiles, wasserlagerungsbeständiges und kriechfestes Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel, gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel
 - als sulfatische Komponente zwischen 50,0 und 80,0 Masse-% eines gebrannten Gipses, vorzugsweise β -Gips, α -Gips, Anhydrit oder Estrichgips oder ein Gemenge aus diesen,
 - zwischen 7,0 und 40,0 Masse-% einer kalkopendenden Komponente, vorzugsweise Portlandzement, Hüttenzement, hydraulischen Kalk oder nichthydraulischen Kalk oder ein Gemenge aus diesen, und
 - zwischen 4,0 und 33,0 Masse-% eines SiO_2 -reichen Rückstandes aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, einer chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

SiO_2	zwischen 50,0	und	98,0
Al_2O_3	zwischen 0,1	und	20,0
Fe_2O_3	zwischen 0,1	und	3,0
CaO	zwischen 0,01	und	3,0
MgO	zwischen 0,01	und	10,0
TiO_2	zwischen 0,2	und	4,0
K_2O	zwischen 0,1	und	3,0

- 17 - 209 137

Na_2O	zwischen	0,01	und	1,0
SO_4^{2-}	zwischen	0,00	und	12,0
Cl^-	zwischen	0,00	und	0,5
NO_3^-	zwischen	0,00	und	0,5
Glühverlust 1050°C, 1 h	zwischen	2,0	und	20,0

als Puzzolankomponente

und

- die kalkspendende und Puzzolankomponente mit einem Masseverhältnis zwischen 4 : 1 und 0,5 : 1, vorzugsweise zwischen 3 : 1 und 1 : 1, enthält.

2. Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel als Puzzolan-komponente den SiO_2 -reichen Rückstand aus der mineral-sauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schicht-silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Ver-miculit, Chlorit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommende Gemenge wie Tone oder Kaoline, ent-hält.
3. Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel nach Punkt 1, gekenn-zeichnet dadurch, daß das Bindemittel als Puzzolankompo-nente den SiO_2 -reichen Rückstand aus der mineralsauren, wäßrigen Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugs-weise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Ser-pentin) oder Chrysotil (Faserseerpentin), enthält.

4. Gips-Zement-Puzzolan-Bindemittel nach Punkt 1 bis 3,
gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel als Puzzo-
lankomponente den SiO_2 -reichen Extraktionsaufberei-
tungsrückstand mit einer Korngrößenverteilung

Kornanteil größer als 90 μm kleiner als 10 Masse-%.

Kornanteil zwischen 63 und 90 μm
zwischen 5 und 20 Masse-%.

Kornanteil zwischen 40 und 63 μm
zwischen 10 und 25 Masse-%.

Kornanteil kleiner als 40 μm
zwischen 50 und 80 Masse-%.

enthält.